

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-300271

(43)Date of publication of application : 02.11.1999

(51)Int.Cl.

B05D 7/24
B05D 1/36
C09D 5/03
// C09D127/12
C09D133/00
C09D163/00

(21)Application number : 10-114499

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 24.04.1998

(72)Inventor : ONISHI KAZUHIKO
TAKABAYASHI ISAMU

(54) METHOD FOR FORMING MULTILAYER POWDER COATING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a pollution-free coating film excellent in finishing appearance and coating film properties by a method in which a primer powder coating is applied on a substrate, the obtained coating film is heated or not heated, and a finishing powder coating, after being applied on the surface of the coating film, is heated.

SOLUTION: When a multilayer powder coating film excellent in finishing appearance and coating film properties is formed on an automobile and others, first, a primer powder coating (powder coating A) is applied on a substrate. next, with the obtained primer powder coating film heated or not heated, a finishing powder coating (powder coating B) is applied on the surface of the coating film, and heated to form a required multilayer powder coating film. As each powder coating A, B, substances whose resin components are incompatible or poorly compatible with each other are used preferably, and equivalent or a substance in which the surface tension of the resin of the powder coating B is smaller by, for example, at least 0.1 dyne/cm than that of the resin of the powder coating A is preferably used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-300271

(43)公開日 平成11年(1999)11月2日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	FI	
B05D 7/24	301	B05D 7/24	301A
1/36		1/36	Z
C09D 5/03		C09D 5/03	
// C09D 127/12		127/12	
133/00		133/00	

審査請求 未請求 請求項の数12 OL (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-114499

(22)出願日 平成10年(1998)4月24日

(71)出願人 000001409

関西ペイント株式会社
兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72)発明者 大西 和彦

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72)発明者 高林 勇

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(54)【発明の名称】 複層粉体塗膜の形成方法

(57)【要約】

【課題】 仕上がり性、性能に優れた複層粉体塗膜を提供する。

【解決手段】 基材に下塗り粉体塗料を塗装し、次いで得られた下塗り粉体塗膜を加熱を行ったのちもしくは加熱をおこなわないで、該塗膜表面に上塗り粉体塗料を塗装し、次いで加熱することを特徴とする複層粉体塗膜の形成方法。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材に下塗り粉体塗料を塗装し、次いで得られた下塗り粉体塗膜を加熱したのちもしくは加熱をおこなわないで、該塗膜表面に上塗り粉体塗料を塗装し、次いで加熱することを特徴とする複層粉体塗膜の形成方法。

【請求項2】 基材が金属であることを特徴とする請求項1に記載の複層粉体塗膜の形成方法。

【請求項3】 基材が電着塗膜であることを特徴とする請求項1に記載の複層粉体塗膜の形成方法。

【請求項4】 基材が車両もしくはその部品であることを特徴とする請求項1に記載の複層粉体塗膜の形成方法。

【請求項5】 下塗り粉体塗料が、上塗り粉体塗料と実質的に相溶性がないことを特徴とする請求項1に記載の複層粉体塗膜の形成方法。

【請求項6】 下塗り粉体塗料が、上塗り粉体塗料と同等もしくは上塗り粉体塗料よりも表面張力が大きいことを特徴とする請求項1に記載の複層粉体塗膜の形成方法。

【請求項7】 下塗り粉体塗料が、熱硬化型エポキシ樹脂系粉体塗料であることを特徴とする請求項1に記載の複層粉体塗膜の形成方法。

【請求項8】 上塗り粉体塗料が、熱硬化型アクリル樹脂系粉体塗料、熱硬化型ポリエステル樹脂系粉体塗料及び熱硬化型フッ素樹脂系粉体塗料から選ばれる少なくとも1種の熱硬化型粉体塗料であることを特徴とする請求項1に記載の複層粉体塗膜の形成方法。

【請求項9】 下塗り粉体塗料が、上塗り粉体塗料と同等もしくは上塗り粉体塗料よりも軟化温度が高いことを特徴とする請求項1に記載の複層粉体塗膜の形成方法。

【請求項10】 下塗り粉体塗料又は上塗り粉体塗料が、それぞれ粒子径45 μ m以下の粒子の占める割合が90重量%以上であることを特徴とする請求項1に記載の複層粉体塗膜の形成方法。

【請求項11】 下塗り粉体塗料がオニウム塩化合物を含むことを特徴とする請求項1に記載の複層粉体塗膜の形成方法。

【請求項12】 基材に下塗り熱硬化型粉体塗料を塗装し、次いで得られた下塗り熱硬化型粉体塗料を焼き付けを行って未硬化粉体塗膜を形成し、次いで未塗着塗装部分にカチオン電着塗料を塗装して電着塗膜を形成し、続いて未硬化粉体塗膜表面又は未硬化粉体塗膜表面及び電着塗膜表面に上塗り粉体塗料を塗装することを特徴とする複層粉体塗膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、仕上がり外観、塗膜性能に優れた複層粉体塗膜を提供し得る複層塗膜形成用粉体塗料に関する。

【0002】

【従来技術】粉体塗料は溶剤型塗料と比較して無公害であること、ライン管理が容易であること、塗料の回収が容易であること等の多くの特徴を有している。これらの特徴をもつことから自動車分野で特に注目されている。一般的に自動車外板の塗装は自動車外板にプライマーを電着塗装し、次いで中塗り塗装し、次いで上塗り塗装により行われている。このような塗装方法において、中塗り塗料としては、メラミン硬化型ポリエステル系の水性もしくは溶剤系塗料が多く使用されており、このものを単に熱硬化型粉体塗料に置き換えたとしても架橋密度の大きい塗膜を得ることができないので加工性、耐チップング性、付着性等の性能が十分でなく、また、同じ膜厚では粉体塗料は塗膜を形成するためには焼き付け工程により溶融フローを行う必要があるため、溶剤型や水性塗料と比較して塗膜の仕上がり外観が劣るといった問題点がある。有機溶剤型や水性塗料によって形成された中塗り塗膜表面に上塗りとして粉体塗料を使用した場合には、中塗り塗膜とのなじみが悪いので仕上がり外観や付着性が劣るといった問題点がある。

【0003】また、自動車外板用の塗装として電着塗膜を焼き付けずに中塗り塗料を塗装し次いで両塗膜を同時に焼き付ける方法や中塗り塗膜の溶媒を揮発させた後、上塗り塗料を塗装し両塗膜を同時に焼き付けて硬化させる、いわゆる2コート1ベーク方式が一般的に採用されている。この2コート1ベーク方式において、中塗り塗料として粉体塗料を採用した場合には粉体塗膜にワキを生じたり、中塗り粉体塗膜と電着塗膜及び上塗り塗膜との付着性や塗膜性能とのバランスを取ることが困難であり、また、上塗り塗料として粉体塗料を採用した場合には粉体塗膜にワキを生じたり、中塗り塗膜と上塗り粉体塗膜との濡れ性や付着性が悪いといった問題点が残されていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、仕上がり外観、塗膜性能に優れた複層粉体塗膜を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、基材に塗装する塗料として2種類の粉体塗料を組み合わせることにより、即ち下塗りとして機能する粉体塗料を塗装した後、上塗りとして機能する粉体塗料を塗装して両者の機能を効率良く分担することにより、仕上がり外観、塗膜性能に優れた無公害の塗膜が形成できることを見出し、本発明を完成した。

【0006】即ち、本発明は、基材に下塗り粉体塗料（以下、「粉体塗料A」と略することがある。）を塗装し、次いで得られた下塗り粉体塗膜を加熱したのちもしくは加熱をおこなわないで、該塗膜表面に上塗り粉体塗

料（以下、「粉体塗料B」と略することがある。）を塗装し、次いで加熱することを特徴とする複層粉体塗膜の形成方法に関するものである。

【0007】本発明で使用する基材としては、例えば、静電粉体塗装が可能で加熱により基材が変形を起こさない従来から粉体塗装用に使用されているものを使用することができる。具体的には、例えば、鉄鋼、銅、ステンレス、合金鋼、アルミニウム及びその合金、亜鉛、亜鉛メッキ鋼材、亜鉛合金、スズメッキ鋼材、磷酸亜鉛又は磷酸鉄処理鋼材などの金属類が挙げられる。該基材としては、板状であってもパイプ状、箱状、線状、フレーム状、ホイール、車両等に成型されたものであっても構わない。また、該基材の表面には必要に応じてカチオン電着塗装のようなプライマー塗装を施しても構わない。これらの基材の中でも、特に下塗り塗装及び上塗り塗装が必要とされる用途、例えば、自動車ボデー等の車両、車両の部品、家電等の基材に適用することが好ましい。

【0008】本発明で使用する粉体塗料の塗装は、例えば、コロナ静電塗装、摩擦帯電粉体塗装等により塗装することができる。粉体膜厚は約20～80ミクロン、好ましくは約30～70ミクロンの範囲が好ましい。

【0009】本発明で使用する粉体塗料A及び粉体塗料Bは、お互いに熱硬化型であって下塗り又は上塗りとして機能を発揮するものであれば従来から公知のものを使用することができるが、特に下記した(1)～(7)の少なくとも一個の要件を満たすものを使用することが好ましい。

【0010】(1) 粉体塗料A及び粉体塗料Bは樹脂成分同士が不相溶もしくは難相溶のものを使用することが好ましい。この不相溶($P > 0.5$)及び難相溶($0 < P \leq 0.5$)は特開昭51-122137号公報に記載される相溶性パラメーターで測定することができる。この様な条件を満たす場合には、両者の塗膜を同時に焼き付けた際に、粉体塗料Aと粉体塗料Bとが界面で混ざり難くなって塗膜の仕上がり外観が良くなる。

【0011】(2) 粉体塗料A及び粉体塗料Bは、同等もしくは粉体塗料Bの樹脂の表面張力が粉体塗料Aの樹脂の表面張力よりも0.1 dyne/cm以上、好ましくは0.2 dyne/cm以上小さいものを使用することが好ましい。この表面張力は特開昭51-122137号公報に記載される方法で測定することができる。この様な条件を満たす場合には、両者の塗膜を同時に焼き付けた際に、粉体塗料Bが粉体塗料Aとの界面で広がり易くなって塗膜の仕上がり外観が良くなる。

【0012】(3) 粉体塗料Aの軟化温度が同等もしくは粉体塗料Bよりも高いもの（好ましくは約1～40℃、更には約1～20℃）が好ましい。これにより粉体塗料Bが粉体塗料Aとの界面で広がり易くなって塗膜の仕上がり外観が良くなる。粉体塗料Aの軟化温度は、通常、約20～100℃、好ましくは約30～80℃の範

囲である。

【0013】(4) 粉体塗料A及び粉体塗料Bは、粉体塗料A及び粉体塗料Bがそれぞれ好ましくは粒子径5 μ m～45 μ m、特に10 μ m～40 μ mの粒子の占める割合が90重量%以上、特に95重量%以上のものが好ましい。これにより塗装した粉体塗料がコンパクトに充填されるので粉体塗料Aの一部が粉体塗料Bの表面に浮き出す恐れがないので塗膜外観や塗膜性能が良くなる。また、粉体塗料A表面に静電反発や塗装作業性などが低下せずに粉体塗料Bを静電粉体塗装することができる。

【0014】(5) 粉体塗料Aに下記オニウム塩を含有するものを使用することが好ましい。

【0015】上記オニウム塩化合物としては、一般式 $[(R)_4 Y]^+ X^-$ 又は $[(R)_3 S]^+ X^-$ で表されるものが好ましい。式中、Rは同一もしくは異なって水素原子、低級アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル等）、ヒドロキシ低級アルキル基（例えば、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、ヒドロキシブチル、ヒドロキシヘキシル等）、ハロ低級アルキル基（例えば、臭素化メチル、臭素化エチル等）、低級アルコキシ低級アルキル基（例えば、メトキシメチル、メトキシエチル、メトキシプロピル、メトキシブチル、メトキシヘキシル等）、シクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、シクロペンチル等）、アリール基（例えば、フェニル、トルイル、キシリル等）又はアラールキル基（例えば、ベンジル基等）などの有機基が挙げられる。Yは窒素原子又は燐原子である。Xは負イオンを示すものであって、例えば、ハロゲンイオン（例えば、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素等）、無機酸根（例えば、硫酸根、燐酸根等）、有機酸根（例えば、酢酸根、ベンジルスルホン酸根、水酸根等）等が挙げられる。上記した低級なる意味は炭素数6以下のものを示す。上記した一般式において、特にRが低級アルキル基、フェニル基、ベンジル基のものXがハロゲンイオンのアンモニウム又はホスホニウム塩化合物が好ましい。

【0016】上記オニウム塩化合物としては、例えば、塩化テトラメチルホスホニウム、塩化テトラエチルホスホニウム、塩化テトラブチルホスホニウム、塩化トリメチルエチルホスホニウム、塩化トリフェニルベンジルホスホニウム、臭素化テトラメチルホスホニウム、臭素化トリフェニルベンジルホスホニウム等の如きホスホニウム塩化合物類；塩化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、塩化トリメチルエチルアンモニウム、塩化トリフェニルベンジルアンモニウム、臭素化テトラメチルアンモニウム、臭素化トリフェニルベンジルアンモニウム等の如きアンモニウム塩化合物類；塩化トリメチルスルホニウム、塩化テトラエチルスルホニウム、塩化テトラブチルスルホニウム、塩化トリメチルエチルスルホニウム、

塩化トリフェニルベンジルスルホニウム等の如きスルホニウム塩化合物類が挙げられる。オニウム塩化合物の配合割合は、粉体塗料Aに0.01~10重量%、特に0.01~5重量%の範囲が好ましい。該オニウム塩を配合することにより粉体塗膜Bの仕上がり外観が向上する。

【0017】(6)粉体塗料Aとしては、分離性、耐食性、基材に対する密着性に優れた効果を発揮するエポキシ樹脂系粉体塗料Aを使用することが好ましい。エポキシ樹脂系粉体塗料Aとしては、それ自体で静電粉体塗装、流動浸漬塗装が可能で加熱により硬化する従来から公知の粉体塗料、例えば、ビスフェノール・エピクロルヒドリン型エポキシ基樹脂（例えば、油化シェル株式会社製、商品名エピコート1004、エピコート1007）、ノボラック型エポキシ基樹脂等のエポキシ樹脂に、例えばアジピン酸、（無水）トリメリット酸等のポリカルボン酸化合物、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等の芳香族スルホニウム塩のカチオン重合触媒、ジシアンジアミド等のアミド化合物、アジピン酸ジヒドラジド等のカルボン酸ジヒドラジド化合物、イミダゾリン類化合物、イミダゾール類化合物、フェノール樹脂、高酸価ポリエステル系樹脂等のエポキシ用架橋剤を配合した公知の粉体塗料を使用することができる。基体樹脂と硬化剤との配合割合は、基体樹脂100重量部当たりカチオン重合触媒の場合には約0.01~10重量部、好ましくは約0.1~5重量部の範囲、カチオン重合触媒以外の場合には約10~100重量部、好ましくは約15~80重量部の範囲が好適である。粉体塗料Aには必要に応じて着色剤、充填剤、防錆剤、硬化触媒、流動性調整剤、ハジキ防止剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤（ベンゾトリアゾール化合物等）等の塗料用添加剤が配合できる。

【0018】(7)粉体塗料Bとしては、耐候性、加工性等の塗膜性能がすぐれる熱硬化性アクリル樹脂系粉体塗料(B1)、ポリエステル樹脂系粉体塗料(B2)、フッ素樹脂系粉体塗料(B3)を使用することが好ましい。

【0019】熱硬化型アクリル樹脂系粉体塗料(B1)としては、それ自体で静電粉体塗装が可能で加熱により硬化する従来から公知の粉体塗料、例えば酸エポキシ硬化型アクリル樹脂系粉体塗料(a)、ブロックイソシアネート硬化型アクリル樹脂系粉体塗料(b)等が挙げられる。

【0020】上記粉体塗料(a)としては、エポキシ基含有ラジカル重合性不飽和モノマー（例えばグリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート等）、ガラス転移温度が40℃以上の硬質アクリルモノマー（例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、iso-ブチルメタクリレート、t

r-ブチルメタクリレート、ter-ブチルアクリレート等）及び必要に応じてガラス転移温度が40℃未満の軟質アクリルモノマー（例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、iso-ブチルアクリレート、2エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアシルメタクリレート等）、アクリルモノマー以外のラジカル重合性不飽和モノマー（例えば、スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン、(メタ)アクリルニトリル、(メタ)アクリルアミド等）、上記エポキシ基以外の官能基含有ラジカル重合性不飽和モノマー（例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等）をラジカル共重合反応させて得られるエポキシ基含有アクリル基樹脂にポリカルボン酸架橋剤（例えば、アジピン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、無水アジピン酸、無水トリメリット酸等）を配合してなるものである。

【0021】また上記粉体塗料(b)としては、水酸基含有ラジカル重合性不飽和モノマー（例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等）、ガラス転移温度が40℃以上の硬質アクリルモノマー（例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、iso-ブチルメタクリレート、ter-ブチルメタクリレート、ter-ブチルアクリレート等）及び必要に応じてガラス転移温度が40℃未満の軟質アクリルモノマー（例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、iso-ブチルアクリレート、2エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアシルメタクリレート等）、アクリルモノマー以外のラジカル重合性不飽和モノマー（例えば、スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン、(メタ)アクリルニトリル、(メタ)アクリルアミド等）、上記水酸基以外の官能基含有ラジカル重合性不飽和モノマー（例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート等）をラジカル共重合反応させて得られる水酸基含有アクリル基樹脂にブロックポリイソシアネート架橋剤（例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環族ポリイソシアネート化合物をフェノール類、ラクタム類、アルコール類、オキシム類等の化合物によりイソシアネート基をブロック化したもの）を配合してなるものである。上記基体樹脂と架橋剤の配合割合は、基体樹脂100重量部に対して架橋剤が10~100重量部の範囲で配合される。

【0022】また、熱硬化型ポリエステル樹脂系粉体塗料(B2)としては、それ自体で静電粉体塗装が可能で加熱により硬化する従来から公知の粉体塗料、例えば、ブロックイソシアネート硬化型ポリエステル樹脂系粉体

塗料(c)、エポキシ硬化型ポリエステル樹脂系粉体塗料(d)等が挙げられる。

【0023】該粉体塗料(c)としては、例えば、(無水)フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、ヘキサヒドロ(無水)フタル酸、テトラヒドロ(無水)フタル酸等の芳香族又は脂環族ジカルボン酸と(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、ジメチルプロピオン酸等の2価アルコール、必要に応じて安息香酸等のモノカルボン酸、(無水)トリメリット酸等の3価以上のカルボン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリットール等の3価以上のアルコールとを反応させて得られる水酸基価約20~300mg KOH/gの水酸基含有ポリエステル樹脂に上記ブロックポリイソシアネート架橋剤を配合してなる塗料を使用することができる。基体樹脂と硬化剤との配合割合は、基体樹脂100重量部当たり約10~100重量部、好ましくは約15~80重量部の範囲が好適である。

【0024】該粉体塗料(d)としては、例えば、上記粉体塗料(c)に記載したポリエステル原料を反応させて得られる酸価約20~300mg KOH/gとポリエポキシドを配合してなる塗料を使用することができる。基体樹脂と硬化剤との配合割合は、基体樹脂100重量部当たり約10~100重量部、好ましくは約15~80重量部の範囲が好適である。

【0025】また、粉体塗料(B3)としては、それ自体で静電粉体塗装が可能で加熱により硬化する従来から公知の粉体塗料、例えば、ブロックイソシアネート硬化型フッ素樹脂系粉体塗料(e)等が挙げられる。このものとしては、例えば、主鎖のフッ素を含有する水酸基含有重合体又は側鎖にフッ素を含有する水酸基含有重合体に前記したブロックイソシアネート架橋剤を配合したものが挙げられる。

【0026】主鎖のフッ素を含有する水酸基含有重合体としては、例えば、水酸基含有不飽和モノマー(例えば、ヒドロキシ(シクロ)アルキルビニルエーテル、ビニルアルコール等)、含フッ素重合性不飽和モノマー(例えば、テトラフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、ジフルオロジクロロエチレン、フルオロトリクロロエチレン等)、その他の重合性モノマー(例えば、ビニルエーテル及びアリルエーテル、例えば、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、ペンチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル等の鎖状アルキルビニルエーテル類；シクロペンチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のシクロアル

キルビニルエーテル類；フェニルビニルエーテル、トリビニルフェニルエーテル等のアリールビニルエーテル類；ベンジルビニルエーテル、フェネチルビニルエーテル等のアラルキルビニルエーテル類；アリルグリシジルエーテル、アリルエチルエーテル等のアリルエーテル類等、ビニルエステル及びプロペニルエステル、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、乳酸ビニル、オレフィン系化合物、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル等)とのラジカル共重合体が挙げられる。

【0027】側鎖にフッ素を含有する重合体としては、例えば、前記粉体塗料(a)、(b)に記載した水酸基含有ラジカル重合性不飽和モノマー、フッ素モノマー(例えば、パーフルオロブチルエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロイソノニルエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート等)、前記粉体塗料(a)、(b)に記載した硬質、軟質アクリルモノマー等とのラジカル共重合体が挙げられる。

【0028】粉体塗料(e)は上記の水酸基含有フッ素系共重合体(水酸基価約20~300mg KOH/g)に前記のブロックポリイソシアネート架橋剤を配合してなるものが挙げられる。基体樹脂と硬化剤との配合割合は、基体樹脂100重量部当たり約10~100重量部、好ましくは約15~80重量部の範囲が好適である。

【0029】粉体塗料Bには必要に応じて着色剤、充填剤、硬化触媒、流動性調整剤、ハジキ防止剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤(ベンゾトリアゾール化合物等)等の塗料用添加剤が配合できる。

【0030】また、上記した以外に130℃で測定した粉体塗料Aの熔融粘度(Pa·s)が同温度で測定した粉体塗料Bの熔融粘度(Pa·s)よりも大きい(好ましくは1.5以上、更に2倍以上大きい)こと、そして粉体塗料Aの熔融粘度(Pa·s)が、1~100(Pa·s)であり粉体塗料Bの熔融粘度(Pa·s)が、0.1~10(Pa·s)であることが好ましい。これにより粉体塗料Bが粉体塗料Aとの界面で広がり易くなって塗膜の仕上がり外観が良くなる。

【0031】本発明方法は、基材に粉体塗料Aを塗装し、次いで得られた粉体塗膜を加熱を行ったのちもしくは加熱をおこなわないで、該塗膜表面に粉体塗料Bを塗装し、次いで加熱することの特徴とする複層粉体塗膜の形成方法である。この好ましい具体例について下記する。

【0032】(1)金属もしくは金属にカチオン電着塗装を施した基材(好ましくは金属基材)に熱硬化型粉体塗料Aを静電粉体塗装し、次いで熱硬化型粉体塗料Bを静電粉体塗装したのち焼き付けを行って両者の粉体塗膜を硬化させ、更に必要に応じて水性、有機溶剤型又は1

(6)

特開平11-300271

10

00%固形分の液状塗料を塗装する。

【0033】(2) 金属もしくは金属にカチオン電着塗装を施した基材（好ましくは金属基材）に熱硬化型粉体塗料Aを静電粉体塗装し、得られた粉体塗膜を予備加熱（粉体粒子が融着して縦面にしても落下しない程度に加熱、粉体粒子が融着、フローして塗膜を形成するが硬化は生じていない程度に加熱、前記の硬化が一部硬化しているが完全には硬化しておらず後加熱によりフローする程度の加熱を意味する。以下同様の意味を示す。）し、次いで熱硬化型粉体塗料Bを静電粉体塗装したのち焼き付けを行って両者の粉体塗膜を硬化させ、更に必要に応じて水性、有機溶剤型又は100%固形分の液状塗料を塗装する。

【0034】(3) 金属基材に熱硬化型粉体塗料Aを静電粉体塗装し、得られた粉体塗膜を予備加熱（粉体粒子が融着して縦面にしても落下しない程度に加熱、粉体粒子が融着、フローして塗膜を形成するが硬化は生じていない程度に加熱、前記の硬化が一部硬化しているが完全には硬化しておらず後加熱によりフローする程度の加熱を意味する。以下同様の意味を示す。）し、未塗装部分にカチオン電着塗装し、焼き付けた後、次いで粉体塗膜又は粉体塗膜及び電着塗膜表面に熱硬化型粉体塗料Bを静電粉体塗装したのち焼き付けを行って両者の粉体塗膜を硬化させ、更に必要に応じて水性、有機溶剤型又は100%固形分の液状塗料を塗装する。

【0035】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。尚、部及び%はそれぞれ重量部及び重量%を示す。

【0036】熱硬化型粉体塗料A1の製造例

エピコート1004（油化シェル株式会社製、商品名、軟化点97～103℃、平均分子量約1400、エポキシ樹脂、以下同様の意味を示す）1000部、アジピン酸ジヒドРАЗド500部、弁柄300部を2軸エクストルーダーで熔融混練した後、冷却、粉碎、分級して粉体塗料A1を得た。粉体塗料A1は、130℃での熔融粘度は約40Pa・s、粒子径約5～25μmのものが95%、表面張力31dyne/cmであった。

【0037】熱硬化型粉体塗料A2

熱硬化型粉体塗料A1の製造例において、原料として塩化ベンジルテトラフェニルホスホニウム塩10部配合した以外は粉体塗料A1と同様にして製造した。

【0038】熱硬化型粉体塗料A3、A4

熱硬化型粉体塗料A1の製造例において、弁柄の配合量を0部、100部とした以外は塗料A1と同様にして製造して順次粉体塗料A3、A4を得た。

【0039】熱硬化型粉体塗料A5、A6

熱硬化型粉体塗料A1の製造例において、分級条件を代えて表1に記載の粒度をもつ粉体塗料を得た。

【0040】熱硬化型粉体塗料B1

グリシジル基含有アクリル系樹脂（グリシジルメタクリ

レート／スチレン／メチルメタクリレート／n-ブチルアクリレート＝40／10／20／30“重量比”平均分子量8000、軟化点85℃）800重量部、ドデカン二酸200重量部及び二酸化チタン顔料を80重量部配合したものを2軸エクストルーダーで熔融混練した後、冷却、粉碎、分級して粉体塗料B1を製造した。粉体塗料A1は、130℃での熔融粘度は約4Pa・s、粒子径約5～25μmのものが96%、表面張力28dyne/cmであった。

10 【0041】熱硬化型粉体塗料B2～B4

熱硬化型粉体塗料B1の製造例において、二酸化チタン顔料の配合量を0部、500部、1000部とした以外は塗料A1と同様にして製造して順次粉体塗料B2、B3、B4を得た。

【0042】熱硬化型粉体塗料B5

粉体塗料として、水酸基含有フッ素樹脂（テトラフルオロエチレン／ヒドロキシブチルビニルエーテル／シクロヘキシルビニルエーテル＝40／30／30重量比）／ε-カプロラクタム変性イソホロンジイソシアネート＝80／20重量比のものを使用した。

【0043】上記の粉体塗料を使用して表1の如く組み合わせさせて塗料を製造した。

【0044】実施例1～9及び比較例1～2の塗膜性能試験結果を表1に示す。

【0045】

【表1】

試験例1	試験例2	試験例3	試験例4	試験例5	試験例6	試験例7	試験例8	試験例9	試験例10	比較例1	比較例2
材料	材料	材料	材料	材料	材料	材料	材料	材料	材料	材料	材料
熱硬化型 粉体塗料 A	A1 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A2 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A3 10pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A4 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A5 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A6 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A7 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A8 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A9 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A10 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A11 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1
熱硬化型 粉体塗料 B	B1 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B2 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B3 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B4 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B5 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B6 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B7 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B8 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B9 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B10 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B11 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1
塗料A/Bの相溶性	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3
試験例11	試験例12	試験例13	試験例14	試験例15	試験例16	試験例17	試験例18	試験例19	試験例20	試験例21	試験例22
材料	材料	材料	材料	材料	材料	材料	材料	材料	材料	材料	材料
熱硬化型 粉体塗料 A	A1 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A2 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A3 10pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A4 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A5 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A6 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A7 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A8 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A9 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A10 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A11 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1
熱硬化型 粉体塗料 B	B1 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B2 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B3 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B4 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B5 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B6 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B7 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B8 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B9 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B10 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B11 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1
塗料A/Bの相溶性	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3
試験例23	試験例24	試験例25	試験例26	試験例27	試験例28	試験例29	試験例30	試験例31	試験例32	試験例33	試験例34
材料	材料	材料	材料	材料	材料	材料	材料	材料	材料	材料	材料
熱硬化型 粉体塗料 A	A1 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A2 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A3 10pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A4 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A5 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A6 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A7 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A8 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A9 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A10 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A11 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1
熱硬化型 粉体塗料 B	B1 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B2 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B3 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B4 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B5 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B6 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B7 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B8 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B9 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B10 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B11 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1
塗料A/Bの相溶性	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3
試験例35	試験例36	試験例37	試験例38	試験例39	試験例40	試験例41	試験例42	試験例43	試験例44	試験例45	試験例46
材料	材料	材料	材料	材料	材料	材料	材料	材料	材料	材料	材料
熱硬化型 粉体塗料 A	A1 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A2 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A3 10pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A4 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A5 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A6 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A7 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A8 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A9 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A10 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1	A11 40pas 31dyne 87-103℃ 5-25μm 95% B1
熱硬化型 粉体塗料 B	B1 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B2 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B3 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B4 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B5 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B6 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B7 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B8 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B9 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B10 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1	B11 40pas 28dyne 80℃ 5-25μm 95% B1
塗料A/Bの相溶性	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3	不相溶 P=1.3

【0046】表1において試験は次の様にして行った。

【0047】塗膜性能試験

塗装板Aの調整：燐酸亜鉛処理した鋼板に焼き付け膜厚が約40μmになるように粉体塗料Aを静電粉体塗装し、次いでこのものの表面から粉体塗料Bを静電粉体塗装し180℃で30分間焼付けを行った。

【0048】塗装板Bの調整：燐酸亜鉛処理した鋼板に焼き付け膜厚が約40μmになるように粉体塗料Aを静

電粉体塗装し、次いで100℃で5分間予備加熱した後、室温に冷却し、続いてこのものの表面から粉体塗料Bを静電粉体塗装し180℃で30分間焼付けを行った。

【0049】塗装板Cの調整：燐酸亜鉛処理した鋼板に焼き付け膜厚が約40μmになるように粉体塗料Aを静電粉体塗装し、次いで180℃で30分間加熱硬化させた後、室温に冷却し、続いてこのものの表面から粉体塗料Bを静電粉体塗装し180℃で30分間焼付けを行った。

【0050】塗装板Dの調整：燐酸亜鉛処理した鋼板の一部に焼き付け膜厚が約40μmになるように粉体塗料Aを静電粉体塗装し、次いで100℃で5分間予備加熱した後、室温に冷却し、続いてエポキシ樹脂系カチオン電着塗料（エレクトロン9600グレー、関西ペイント（株）社製、商品名）をカチオン電着塗装して20μm電着塗膜を形成し、140℃で30分間焼き付けた後、冷却後、このものの表面から粉体塗料Bを静電粉体塗装し180℃で30分間焼付けを行った。

【0051】塗装板Eの調整：燐酸亜鉛処理した鋼板に粉体塗料A又はBを静電粉体塗装し180℃で30分間焼付けを行った。

【0052】表1において塗膜の仕上がり性及び塗膜性能は下記の方法で試験した。

【0053】塗膜外観：塗膜表面を目視で観察し評価した。◎は平滑性、チヂミ等の異常が全くないもの、○は平滑性、チヂミ等が若干劣るもの、△は平滑性、チヂミ等の異常が認められるもの、×は平滑性、チヂミ等の異常が著しく認められるもの。

【0054】鏡面反射率：JIS K-5400の60度の鏡面光沢度を測定した。

【0055】促進耐候性：サンシャインウエザオメーターを用いて、500時間試験後の光沢保持率を調べた。塗膜外観（◎は初期と比較してほとんど変化がなく良好なもの、○は初期と比較して若干ツヤボケが認められるもの、△初期と比較してツヤボケが認められるもの、×初期と比較してツヤボケが著しいもの）、光沢保持率〔（試験後の光沢（60度）／初期の光沢（60度））×100〕

【0056】防食性：塗板を150×70mmに切断し、塗膜を素地に達するようにクロスカットした後、塩水噴霧試験装置に入れる。3週間後に試料を取り出し、カット部からの片側の錆発生巾を測定した。◎は0～1mm未満、○は1～2mm未満、△は2～6mm未満、×は6mm以上のものを示す。

【0056】

【発明の効果】 本発明によれば、上記した構成を有することから仕上がり性、性能に優れた複層粉体塗膜を形成することができる。

(8)

特開平11-300271

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
C 0 9 D 163/00

識別記号

F I
C 0 9 D 163/00

BEST AVAILABLE COPY